

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-021437**

(43)Date of publication of application : **21.01.2000**

(51)Int.Cl. **H01M 10/04**

H01M 2/04

H01M 2/36

H01M 6/02

(21)Application number : **10-184705** (71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO**

LTD

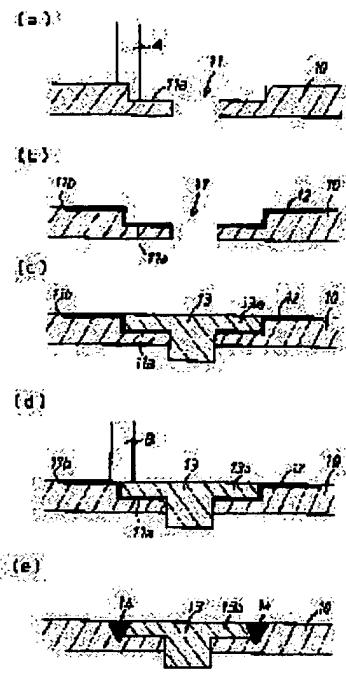
(22)Date of filing : **30.06.1998** (72)Inventor : **HATANO YOSHIHIKO**

YANAGAWA TOSHIRO

HOSOKAWA HIROSHI

MINAMINO HIROSHI

(54) **MANUFACTURE OF SEALED BATTERY**



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed battery manufacturing method capable of preventing the generation of welding failure, while eliminating the electrolyte adhered before sealing an electrolyte pouring port or a coated oxide film.

SOLUTION: In this manufacturing method, a sealed body 10 is put in an opening part of an outer can, and the periphery thereof is welded to the outer can for seal, and inside of the electrolyte pouring port 11 is filled with the electrolyte. Thereafter, the inside of a stepped part 11a and the periphery 11b of the electrolyte pouring port 11 extended outward from the stepped part 11a is irradiated with a larger beam A so as to evaporate the electrolyte adhered by spattering at the time of pouring the electrolyte, and a irradiation layer 12 for reforming the coating material such as an oxide film coated by the electrolytic atmosphere to the material, which does not adversely affect welding, so as to eliminate the adhesion of the electrolyte. An electrolyte port plug 13 is inserted

into the electrolyte pouring port 11, and a flange part 13a of the electrolyte port plug 13 is fitted in the stepped part 11a, and the laser beam B is irradiated for scanning along a boundary between the flange part 13a and the electrolyte pouring port 11, and the electrolyte port plug 13 and the pouring port 11 are sealed by welding so as to form a welding part 14.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-21437

(P2000-21437A)

(43)公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 10/04
2/04
2/36
6/02

識別記号
101

F I
H 01 M 10/04
2/04
2/36
6/02

テマコード(参考)
Z 5 H 0 1 1
A 5 H 0 2 3
1 0 1 A 5 H 0 2 4
Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-184705

(22)出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 端野 吉彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 柳川 俊郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100064724

弁理士 長谷 照一 (外2名)

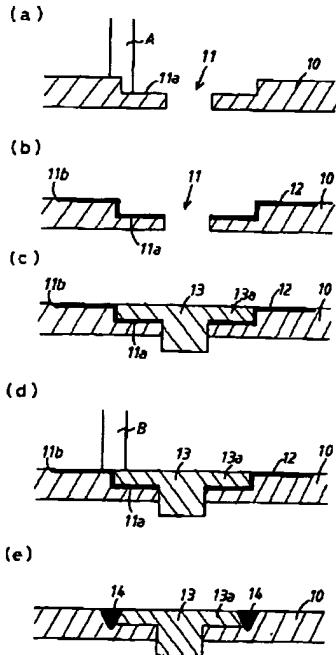
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉型電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 注液口を封止する前に付着した電解液あるいは被覆された酸化被膜を除去して溶接不良が生じない密閉型電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 外装缶の開口部に封口体10を載置してその周囲を外装缶に溶接して封口した後、注液口11内に電解液を注入する。その後、レーザビームAを注液口11の段部11a内および段部11aより外方に延出する周囲11bに照射して、電解液の注入時に飛散して付着した電解液を蒸発させて除去するとともに、電解液霧閉気により被覆された酸化被膜等の被覆材を溶接に悪影響を与えない物質に改質する照射層12を形成して除去する。ついで、液口栓13を注液口11に挿入して、液口栓13のフランジ部13aを段部11aに嵌合させた後、フランジ部13aと注液口11との境界部に沿ってレーザビームBを照射しながら走査することで、液口栓13と注液口11とを封止溶接して溶接部14を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属製外装缶の開口に金属製封口体を載置してこの封口体と前記外装缶との境界部をシーム溶接して封缶する封口工程と、前記封口体あるいは前記外装缶に設けられた注液口より電解液を注入する電解液注入工程と、前記注液口に封止部材を挿入してこの封止部材と前記注液口との境界部を溶接して封止する溶接工程とを備えた密閉型電池の製造方法であって、前記溶接工程の前処理として前記注液口の溶接部およびその近傍に付着する付着物あるいは前記注液口の溶接部近傍に被覆された被覆物を除去する除去工程を備えるようとしたことを特徴とする密閉型電池の製造方法。

【請求項2】 前記除去工程はエネルギービームを照射する工程であることを特徴とする請求項1に記載の密閉型電池の製造方法。

【請求項3】 前記エネルギービームはレーザビームであることを特徴とする請求項2に記載の密閉型電池の製造方法。

【請求項4】 前記金属製外装缶は有底角筒状の外装缶であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の密閉型電池の製造方法。

【請求項5】 前記注液口に段部を備え、断面形状がT字状でフランジ部を備えた液口栓を前記注液口に挿入して前記段部内に前記フランジ部を嵌合させた後、前記段部と前記フランジ部との境界部を封止溶接するようにしたことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の密閉型電池の製造方法。

【請求項6】 前記注液口にゴム栓を載置した後、前記ゴム栓が収納される凹部を中央部に備えるとともにその周囲にフランジ部を備えた液口蓋を被せた後、フランジ部の周辺部と注液口の周囲とを封止溶接するようにしたことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の密閉型電池の製造方法。

【請求項7】 前記注液口の下部に遮蔽部材を配設し、レーザビームを注液口の近傍に照射しても、レーザビームが注液口内部に入射されることを防止するようにしたことを特徴とする請求項3から請求項6のいずれかに記載の密閉型電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は注液口を溶接で封止する工程を備えた密閉型電池の製造方法に係り、特に、有底角筒状の金属製外装缶を用いた角形電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般的に、リチウム一次電池、リチウム二次電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池等の角形密閉型電池は、有底角筒状に成形した金属製外装缶内に、セバレータを介して正極と負極を積層した発電要素を収納した後、外装缶の開口に封口板を

溶接し、封口板に設けられた注液口より電解液を注入した後、注液口を封止することにより作製される。

【0003】 ところで、上述した注液口を封止する手段としては、一般的には、溶接プロセスが利用されており、例えば、注液口に金属製の液口栓を挿入し、この液口栓と注液口の周囲壁とを溶接する方法や、あるいは注液口の上部にゴム製の液口栓を配置するとともに、この液口栓を覆うように封止板を配置し、封止板と注液口の周囲壁とを溶接して、ゴム製の液口栓を注液口に密閉固定する方法がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電解液の注入工程において、図5(a)に示すように、封口板20に設けられた注液口21の段部21aおよびその周囲には電解液22が付着したり、あるいは電解液の飛散や電解液雾囲気による酸化被膜23等により被覆される。このため、図5(b)に示すように、この注液口21に金属製の液口栓24を挿入すると、付着した電解液22および被覆された酸化被膜23が液口栓24内に閉じ込められるという事態を生じる。

【0005】 付着した電解液22および被覆された酸化被膜23が液口栓24内に閉じ込められたまま、図5(c)に示すように、レーザビーム25を照射して溶接を行うと、図5(d)に示すように、溶接溶融部26に多くの気孔やピンホール27が形成され、溶接不良の原因になるという問題を生じた。また、溶接溶融部26に溶接不良が生じると、電池使用時に電解液が封口板の上に溢れ出て、リークの発生の原因になるという問題も生じる。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、注液口を封止する前に付着した電解液あるいは被覆された酸化被膜を除去して溶接不良が生じない密閉型電池の製造方法を提供することにある。

【0007】 このため、本発明の密閉型電池の製造方法にあっては、溶接工程の前処理として注液口の溶接部およびその近傍に付着する付着物あるいは注液口の溶接部およびその近傍に被覆された被覆物を除去する除去工程を備えるようにしている。溶接工程の前に注液口の溶接部およびその近傍に付着する付着物あるいは注液口の溶接部近傍に被覆された被覆物を除去する除去工程を備えるようにすると、付着した付着物あるいは被覆された被覆物が液口栓内に閉じ込められることがないため、溶接不良を生じることはない。

【0008】 そして、除去工程においてエネルギービーム、例えばレーザビームを照射するようにすると、注液口の溶接部およびその近傍に付着した付着物は照射されたレーザエネルギーにより蒸発して飛散するとともに、電解液雾囲気によって注液口の溶接部およびその近傍に

できた表面酸化皮膜（被覆物）はレーザエネルギーにより除去されるため、溶接溶融部に気孔やピンホールが形成されることが防止できるようになる。

【0009】また、金属製外装缶の開口部に金属製封口体を載置してこの封口体と外装缶との境界部をシーム溶接して封缶する場合は、一般的には有底角筒状の外装缶を用いるので、金属製外装缶として有底角筒状の外装缶を用いる場合に本発明を適用すると特に効果的である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の密閉型電池の製造方法をリチウムイオン電池に適用した場合の一実施形態を図に基づいて説明する。なお、図1は外装缶に封口体を取り付けた状態の外観を示す図である。図2は封口体に設けられた注液口に液口栓を溶接する工程を示す断面図である。図3は封口体に設けられた注液口にゴム栓と液口蓋を載置した後に溶接する変形例の工程を示す断面図である。図4は液口栓および注液口の変形例を示す断面図である。

【0011】a. 電極体の作製

天然黒鉛よりなる負極活物質とポリビニリデンフルオライド（PVDF）よりなる結着剤等とを、N-メチルビロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラーコーティング法等により金属芯体（例えば、銅箔）の両面の全面にわたって均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成する。この後、活物質層を塗布した負極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。この乾燥負極板をロールプレス機により圧延して負極板とする。

【0012】一方、LiCoO₂からなる正極活物質と、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤と、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）よりなる結着剤等とを、N-メチルビロリドンからなる有機溶剤等に溶解したものを混合して、スラリーあるいはペーストとする。なお、スラリーあるいはペースト中にポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、セルロース等の添加剤を添加してもよい。これらのスラリーあるいはペーストを、スラリーの場合はダイコーター、ドクターブレード等を用いて、ペーストの場合はローラーコーティング法等により金属芯体（例えば、アルミニウム箔）の両面に均一に塗布して、活物質層を塗布した正極板を形成する。この後、活物質層を塗布した正極板を乾燥機中を通過させて、スラリーあるいはペースト作製に必要であった有機溶剤を除去して乾燥させる。乾燥後、この乾燥正極板をロールプレス機により圧延して正極板とする。

【0013】上述のようにして作製した負極板と正極板

と、有機溶媒との反応性が低く、かつ安価なポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜、好適にはポリエチレン製微多孔膜を間に重ね合わせ、図示しない巻き取り機により巻回する。この後、最外周をテープ止めして渦巻状電極体とした後、プレス機で角形外装缶に挿入できるような形に成形して電極体とする。

【0014】b. リチウムイオン電池の作製

ついで、Al-Mn系合金板を深絞り加工により有底筒状の角形外装缶（例えば、外形寸法が、高さ65mm、幅34mm、厚み5.9mm、肉厚0.5mmのもの）10Aの開口部より、上述のようにして作製した電極体を外装缶10A内に挿入する。なお、この外装缶10Aは正極端子を兼ねている。

【0015】電極体を外装缶10A内に挿入した後、電極体の上部に外装缶10A内に挿入した電極体が移動しないよう保持するスペーサを載置する。この後、外装缶10Aに溶接された正極集電リード板と正極導電タブとを溶接するとともに、後述する封口体10の端子孔に取り付けられた負極端子10Bに固定された負極集電リード板と負極導電タブとを溶接する。ついで、外装缶10Aの開口部に、封口体10を載置した後、封口体10と外装缶10Aとの境界部に沿ってレーザビームを照射しながら走査することで、封口体10と外装缶10Aとをシーム溶接して外装缶10Aの開口部を封口する。

【0016】ここで、封口体10は、外装缶10Aの開口を封口するために設けるものであって、Al-Mn系合金板を外装缶10Aの開口部の形状に合うように打ち抜かれており、その中央部に負極端子10Bを配設し、負極端子10Bの側部に注液口11を配設している。注液口11には段部11aが形成されており、この段部11a内に後述する液口栓13のフランジ部13aが嵌合するようになる。

【0017】そして、外装缶10Aの開口部に封口体10を載置してその周囲を外装缶に溶接して封口した後、注液口11内にエチレンカーボネート（EC）30重量部とジエチルカーボネート（DEC）70重量部よりなる混合溶媒に電解質塩として1MLiPF₆を添加した電解液を注入する。

【0018】なお、電解液としては、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解したイオン伝導体であって、イオン伝導率が高く、正・負の各電極に対して化学的、電気化学的に安定で、使用可能温度範囲が広くかつ安全性が高く、安価なものを使用する。例えば、有機溶媒としては上記エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との混合溶媒以外に、プロピレンカーボネート（PC）、スルフォラン（SL）、テトラハイドロフラン（THF）、アブチロラクトン（GBL）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、1,2ジメトキシエタン（DME）等あるいはこれらの混合溶媒が好適である。また、溶質

としては電子吸引性の強いリチウム塩を使用し、上記LiPF₆以外に例えば、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₃)₂N、LiC₄F₉SO₃等が好適である。

【0019】電解液の注液後、図示しないレーザビーム照射装置よりレーザビームAを注液口11の段部11a内および段部11aより外方に延出する周囲11bに照射して、電解液の注入時に飛散して付着した電解液を蒸発させて除去するとともに、電解液雰囲気によりできた表面酸化被膜（被覆物）を照射層12を形成して除去する。ここで、レーザビームAの照射条件は、例えば、パルス幅100ns、平均出力15W、パルス繰り返し数10,000パルス/秒、レーザ照射径50μmのYAGレーザではレーザ走査速度100mm/s以下で完全に除去できる。

【0020】また、パルス幅1msのYAGレーザでは、パワー密度2~15W/cm²でよい。また、レーザビームAはYAGレーザのみではなく、紫外光のエキシマレーザを用いれば、例えば、エネルギー密度1.1J/cm²で1パルス照射すればよい。

【0021】ついで、Al-Mn系合金製で断面形状がT字状でフランジ部13aを備えた液口栓13を注液口11に挿入して、フランジ部13aを段部11aに嵌合させた後、液口栓13と注液口11との境界部に沿ってレーザビームBを照射しながら走査することで、液口栓13と注液口11とを封止溶接して溶接部14を形成する。

【0022】上述のように、液口栓13と注液口11との封止溶接工程の前工程として、レーザビームAを注液口11の周囲に照射すると、レーザビームAが照射された照射領域12には溶接不良の原因となる残留物等がなくなるため、この照射領域12内にて封止溶接を行うと、溶接不良率は約0.1%以下に減少した。因みに、従来例のように、レーザビームAを照射することなく液口栓13と注液口11とを溶接した場合の溶接不良率は約20~30%であったことからすると、レーザビームAを注液口11の周囲に照射することは極めて効果的であることが分かる。

【0023】なお、レーザビームAを注液口11の段部11a内のみに照射しても、段部11aに隣接する領域に電解液が付着している場合、電池搬送時の振動等により電解液が再付着する可能性があるため、注液口11の段部11aの周囲に延出する部分11bまでレーザビームAを照射するようにしている。これにより、注液口11の段部11aの周辺に電解液が付着していても、封止溶接部14までの距離が長くなるため、電解液が再付着する可能性が極めて低くなる。

【0024】そして、レーザビームAが照射された照射領域12には封止溶接で溶融する部分以外にもレーザビームAが照射された痕跡が残るため、この痕跡を目視等

により確認することにより、封止溶接の前処理が行われた否か、あるいはその位置が正確であるか否かを容易に確認することができるようになるため、前処理工程の管理が容易になる。

【0025】変形例

上述した実施形態においては、注液口11に段部11aを設け、断面形状がT字状でフランジ部13aを備えた液口栓13を注液口11に挿入して、フランジ部13aを段部11aに嵌合させた後、液口栓13と注液口11との境界部に沿ってレーザビームBを照射しながら走査することで、液口栓13と注液口11とを封止溶接して溶接部14を形成する例について説明したが、注液口および液口栓に各種の変更を加えることが可能である。

【0026】図3は第1変形例の封口体に設けられた注液口にゴム栓と液口蓋を載置した後に溶接する工程を示す断面図である。本変形例の封口体10は、Al-Mn系合金板を外装缶10Aの開口部の形状に合うように打ち抜かれており、その中央部に図示しない負極端子を配設し、この負極端子の側部に注液口15を配設している。注液口15には上述した実施形態のように段部は設けられていない。

【0027】そして、外装缶10Aの開口部に封口体10を載置してその周囲を外装缶に溶接して封口した後、注液口15内に上述した実施形態と同様な電解液を注入する。電解液の注液後、注液口15の周囲、即ち、後述する液口蓋17のフランジ部17bが配設される部位より若干広い15a~15bまでの範囲に、図示しないレーザビーム照射装置よりレーザビームAを照射して、電解液の注入時に飛散して付着した電解液を蒸発させて除去するとともに、電解液雰囲気によりできた表面酸化被膜（被覆物）を照射層16を形成して除去する。ここで、レーザビームAの照射条件も上述した実施形態と同様である。

【0028】ついで、注液口15の上部にゴム栓17aを載置した後、Al-Mn系合金製で中央部に凸部17c（なお、この凸部17c内にゴム栓17aが収納される）を備えるとともに、その周囲にフランジ部17bを備えた液口蓋17を被せ、フランジ部17bの周辺部に沿ってレーザビームを照射しながら走査することで、液口蓋17を注液口15に封止溶接して溶接部18を形成する。

【0029】このように液口蓋17と注液口15との封止溶接工程の前工程として、レーザビームAを注液口15の周囲に照射しても、レーザビームAが照射された照射領域16には溶接不良の原因となる残留物等がなくなるため、この照射領域16内にて封止溶接を行うと、溶接不良率は約0.1%以下に減少した。このように封止溶接しても、レーザビームAが照射された照射領域16には封止溶接で溶融する部分以外にもレーザビームAが照射された痕跡が残るため、この痕跡を目視等により確

認することにより、封止溶接の前処理が行われた否か、あるいはその位置が正確であるか否かを容易に確認することができるようになるため、前処理工程の管理が容易になる。

【0030】図4(a)は上述した実施形態の第2変形例を示す図である。本第2変形例の液口栓19はAl-Mn系合金を球形に形成しており、上述と同様に封止溶接の前処理としての注液口の周囲にレーザビームA(図示せず)を照射した後、球形の液口栓19を注液口に載置した後、液口栓19を注液口に封止溶接するようする。

【0031】図4(b)は上述した実施形態の第3変形例を示す図である。本第3変形例においては、注液口の下部に遮蔽部材10aを配設し、レーザビームA(図示せず)を注液口の近傍に照射しても、レーザビームAが注液口内部に入射されることを防止するようしている。このように、レーザビームAが注液口内部に入射されることを防止するようになると、発電要素が損傷することができるようになる。そして、発電要素が損傷することが防止できるようになることから、レーザビームAの走査を正確に行う必要がなくなるので、レーザビームAを走査するための制御が容易になる。

【0032】上述したように、本発明においては、封止溶接工程の前処理として注液口11, 15の各溶接部およびその近傍にレーザビームAを照射して、電解液の注入時に飛散して付着した電解液を蒸発させて除去とともに、電解液露囲気によりできた表面酸化被膜(被覆物)を照射層12, 16を形成して除去するようしているので、付着した電解液あるいは酸化被膜等の被覆材が液口栓13あるいは液口蓋17内に閉じ込められるこ*

*とがなくなって溶接不良を生じることはない。このため、溶接溶融部14あるいは18に気孔やピンホールが形成されることが防止できるようになる。

【0033】なお、上述した実施形態および変形例においては、封口体10に注液口11あるいは15を設ける例について説明したが、注液口を外装缶に設けるようにしてもよい。また、上述した実施形態および変形例においては、注液口11と液口栓13あるいは注液口15と液口蓋17とをレーザビームを照射して封止溶接する例について説明したが、これらを抵抗溶接により封止溶接するようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】外装缶に封口体を取り付けた状態の外観を示す図である。

【図2】封口体に設けられた注液口に液口栓を溶接する工程を示す断面図である。

【図3】封口体に設けられた注液口に液口栓を溶接する変形例の工程を示す断面図である。

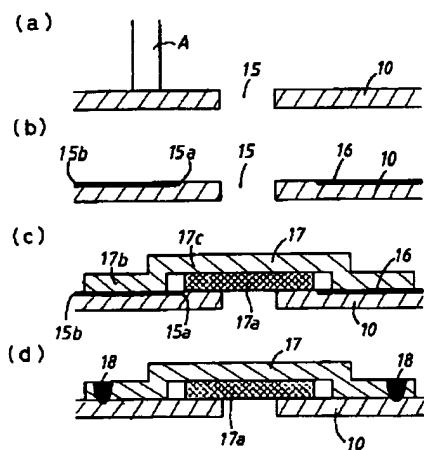
【図4】液口栓および注液口の変形例を示す断面図である。

【図5】従来例の封口体に設けられた注液口に液口栓を溶接する工程を示す断面図である。

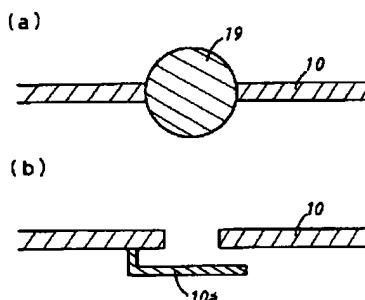
【符号の説明】

10A…外装缶(正極端子)、10…封口体、11…注液口、11a…段部、12…照射層、13…液口栓、13a…フランジ部、14…溶接部、15…注液口、16…照射層、17…液口蓋、17a…ゴム栓、17b…フランジ部、17c…凸部、18…溶接部、19…球形液口栓、10a…遮蔽部材

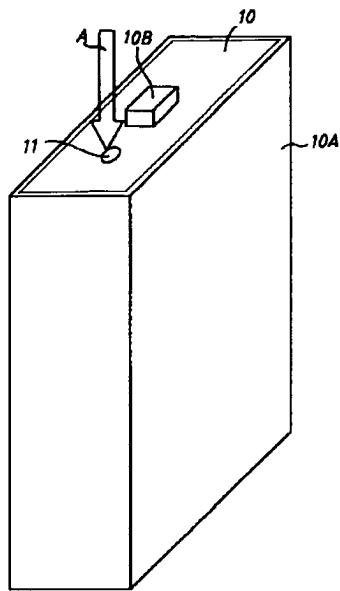
【図3】



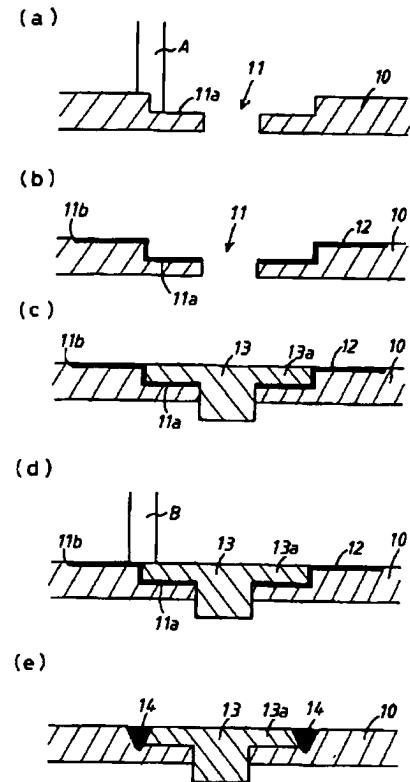
【図4】



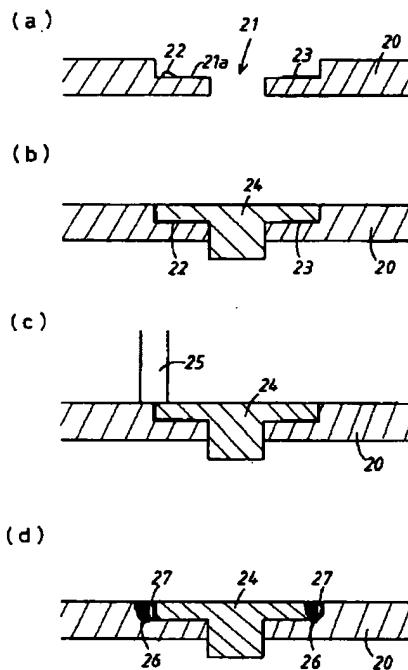
【図1】



【図2】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 細川 弘
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内

(72)発明者 南野 弘史
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内

F ターム(参考) SH011 AA17 CC06 DD13 FF02 HH03
 HH08
 SH023 AA03 BB00 BB03
 SH024 AA01 AA12 BB03 BB14 CC02
 DD01 DD03 FF11 FF15
 SH028 AA01 AA07 BB00 BB01 BB02
 BB03 BB05 EE01 EE06